

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/35553 (43) Date de publication internationale: 2 octobre 1997 (02.10.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00509 (22) Date de dépôt international: 21 mars 1997 (21.03.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/03630 22 mars 1996 (22.03.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 47, avenue Clémenceau, F-77100 Meaux (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des</i> <i>revendications, sera republiée si de telles modifications sont</i> <i>reçues.</i>
(54) Title: KERATIN FIBRE DYE COMPOSITIONS CONTAINING PYRAZOLIN-3,5-DIONE COMPOUNDS, USE THEREOF AS DYE COUPLERS, AND DYEING METHOD		
(54) Titre: COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRAZOLIN-3,5-DIONE; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE		
(57) Abstract A composition for dyeing keratin fibres, particularly human hair, consisting of a medium suitable for use in dyeing and containing, as the coupler, at least one compound of formula (I), or an acid addition salt thereof, wherein R ₂ is particularly hydrogen, halogen, alkoxy, aryloxy, acetylamido, etc., and each of R ₁ and R ₃ , which are the same or different, is particularly hydrogen, alkyl, aryl, a heterocyclic ring, etc., with the proviso that when R ₂ and R ₃ are both a hydrogen atom, then R ₁ is other than a hydrogen atom, a C ₁₋₅ alkyl radical or a phenyl radical, as well as at least one oxidation base, is disclosed.		
<div style="text-align: right;">(I)</div>		
(57) Abrégé La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupléur au moins un composé de formule (I), où l'un de ses sels d'addition avec un acide, dans laquelle: R ₂ désigne notamment hydrogène, halogène, alcoxy, aryloxy, acétylamido, ...; R ₁ et R ₃ désignent, indépendants, notamment: hydrogène, alkyle, aryle, un hétérocycle, ...; étant entendu que lorsque R ₂ et R ₃ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R ₁ est différent d'un atome d'hydrogène, d'un radical alkyle en C ₁₋₅ ou d'un radical phényle; et au moins une base d'oxydation.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT
DES PYRAZOLIN-3,5-DIONE ; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE
COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE**

- 5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains contenant au moins un composé pyrazolin-3,5-dione comme coupleur et au moins une base d'oxydation.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou
- 15 bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces

20 bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

- 25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans

30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet, différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

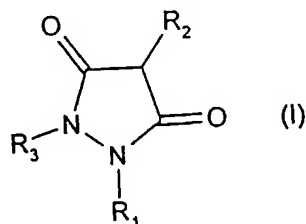
10 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant des composés pyrazolin-3,5-dione comme coupleurs en présence d'une base d'oxydation.

15 Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,
20 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrazolin-3,5-dione de formule (I) ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :

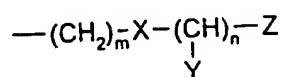
25



dans laquelle :

. R₂ représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène tel que brome, chlore ou fluor ; un groupe acétylamido ; un radical alcoxy (tel que par exemple : méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy, phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthoxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthylcarbamoylméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple : phénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple : acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyalkyloxy, pyruviloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par exemple : phénylthio, 4-carboxy-phénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-carboxyphénylthio, 4-méthane-sulfonyl-phénylthio) ; un radical alkylthio (tel que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino) éthylthio, éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ; un radical hétéroarylthio (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolythio, 2-benzothiazolythio) ; un radical hétéroaryloxy (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzo-thiazolyloxy) ; un radical thiocycano ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyl-oxythio carbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthyl-sulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; un radical NR^{III}R^{IV} avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C₁-C₄, un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; ou un radical alcoxy-carboxylique.

. R₁ et R₃ représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₅ linéaire ou ramifié ; un radical mono- ou poly-hydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₂-C₄ ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, méthylènedioxy ou amino ; ou un radical



10 dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle, et Z représente un radical méthyle, un groupement OR ou NRR'

15 dans lesquels R et R', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle ; un radical amino ; un alkylamino en C₁-C₄ ; un radical carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxcarbonyle ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène (tel

20 que pyridyle, quinolyle, pyrrolyle, morpholyle, furanyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle, thiadiazolyle) ; un radical acyle ; un groupe sulfonyle ; un groupe phosphonyle ;

étant entendu que lorsque R₂ et R₃ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R₁ est différent d'un atome d'hydrogène, d'un radical alkyle en C₁-C₅ ou d'un radical phényle ;

- et au moins une base d'oxydation.

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être choisis notamment parmi des chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

- 5 Parmi les radicaux R_2 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
- un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en C_1-C_4 ;
- 10 phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C_1-C_4 ; phénylamido ; un radical $NR^III R^IV$ avec R^III et R^IV représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en C_1-C_4 .

15

- Parmi les radicaux R_2 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par :
- hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phénoxy ; 4-méthylphénoxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ;
- 20 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ; diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ; (β -hydroxyéthyl) méthylamino.

- Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R_2 choisis dans le
- 25 groupe constitué par : hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.

- Parmi les radicaux R_1 et R_3 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par : hydrogène ; alkyle en C_1-C_4 (tel
- 30 que méthyle, éthyle, isopropyle, t-butyle, n-propyle) ; mono ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 (tel que 2-hydroxyéthyle, 3,4-dihydroxybutyle) ;

aminoalkyle en C₂-C₄ (tel que 2-aminoéthyle) ; dialkylaminoalkyle (tel que 2-(N,N-diméthylamino)éthyle) ; phényle ; phényle substitué par un atome de chlore, un radical méthoxy, nitro, trifluorométhyle, amino, méthylamino ou méthyle ; benzyle ; benzyle substitué par un chlore, un méthoxy ou un méthyle ;
5 alcoxycarbonyle (tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle) ; aryloxy carbonyle (tel que phényloxy carbonyle) ; pyridyle ; furyle ; thiényle ; pyrrolyle ; thiazolye ; acyle (tel que acétyle, 2-éthylcarbonyle).

Parmi les radicaux R₁ et R₃, on préfère plus particulièrement les radicaux
10 choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; 2-hydroxyéthyle ; 2-aminoéthyle ; phényle ; 2-, 3-, ou 4-chlorophényle ; 3 ou 4-méthoxyphényle ; benzyle ; 3 ou 4-toluyle ; méthoxycarbonyle ; éthoxycarbonyle ; pyridyle ; pyrazolye ; pyrrolyle.

15 Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R₁ et R₃ choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; phényle ; 4-chlorophényle ; 4-toluyle ; benzyle ; pyridyle ; pyrazolye.

20 Les composés de formule (I) particulièrement préférés sont ceux pour lesquels :

R₁ désigne hydrogène, méthyle, éthyle ou phényle ;

R₂ désigne chlore ou éthoxy ;

25 R₃ désigne méthyle, éthyle ou phényle.

A titre de composés de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,

30 - la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,

- la 1,2-diméthyl pyrazolin-3,5-dione,

- la 4-chloro-1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
et leurs sels d'addition avec un acide.

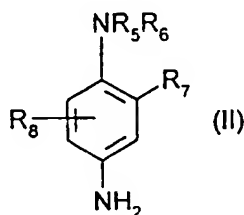
Les composés pyrazolin-3,5-diones de l'invention, leurs intermédiaires de
5 synthèse et leurs procédés de préparation sont décrits dans les demandes de
brevet et brevets JP 07-036159, JP 07-084348 et US 4 128 425, et dans les
publications suivantes :

- L. WYZGOWSKA, Acta. Pol. Pharm. 1982, 39 (1-3), 83.
- E. HANNIG, Pharmazie, 1980, 35 (4), 231
- 10 - M. H. ELNAGDI, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (6), 1830, 1973
- G. CARDILLO, Gazz. Chim. Ital. 1966, 96, (8-9), 973.

Le ou les composés de formule (I) représentent de préférence de 0,0005 à
12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore
15 plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la
composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases
d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les
20 bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les
bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans
la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les
25 composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un
acide :



dans laquelle :

R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4).

- 5 R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 .

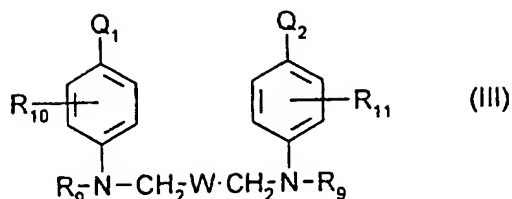
R_7 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 .

- 10 R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

- Dans la formule (II) ci-dessus, et lorsque R_7 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_5 et R_6 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_7 est de préférence identique à R_8 , et lorsque R_7 représente un atome d'halogène, alors R_5 , R_6 et R_8 représentent de préférence un atome d'hydrogène.
- 15

- Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène-diamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylène-diamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, le 4-amino 1-(β -méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro para-phénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20
- 25

- Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :
- 30



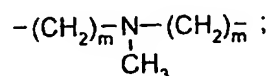
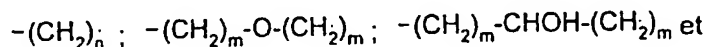
dans laquelle :

Q_1 et Q_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{12} dans lequel R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

- 5 R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou aminoalkyle en C_1-C_4 dont le reste amino peut être substitué,

R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

- 10 W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

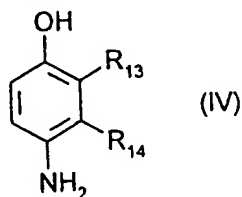
15

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formules (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la

20 N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-(β -hydroxy-éthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- 5 Parmi les paraaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10 R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 ,
 R_{14} représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ,
 15 cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),
 étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

- 20 Parmi les paraaminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le paraaminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino

phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triamino-pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole et le 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

30 La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un

ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

5 Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 15 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

25 Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

30 Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

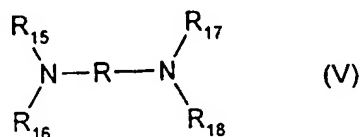
A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

5

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères
10 anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents
15 conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon
20 l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute
25 autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des pyrazolin-3,5-diones de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une
30 base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie
5 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de
10 l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition
15 tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on
20 lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le
25 peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la
30 composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence

entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

5

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

- 10 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

- 15 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.

20

Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 ET 2 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2
1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione (coupleur)	0,756	-
1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione (coupleur)	-	0,468
Paraphénylènediamine	0,324	-
Dichlorhydrate de 1,3-diméthyl-4,5-diamino pyrazole (base d'oxydation)	-	0,597
Support de teinture commun	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

- NB : la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione et la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione ont
 10 été préparées selon le procédé de synthèse décrit dans le brevet US 4 128 425.

(*) Support de teinture commun :

- | | |
|---|---------|
| - Alcool benzylique | 2,0 g |
| 15 - Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène | 3,0 g |
| - Ethanol | 20,0 g |
| - Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60%
de matière active, tamponné par du citrate d'ammonium, vendu
sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC | 6,0 g |
| 20 - Ammoniaque à 20% de NH ₃ | 10,0 g |
| - Métabisulfite de sodium | 0,228 g |
| - Agent séquestrant | q.s. |

Au moment de l'emploi, chaque composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à 6.10^{-3} mole %.

- 5 Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

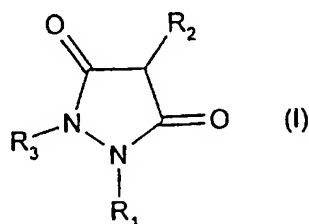
10

Exemple	pH du mélange	Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés
1	9,3	Irisé rabattu	Irisé rabattu
2	9,9	Safran léger	Jaune safran

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de colorant, au moins un composé pyrazolin-3,5-dione de formule (I) suivante ou l'un de ses sels d'addition avec un acide :

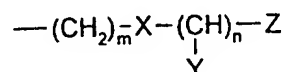


dans laquelle :

- . R₂ représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène tel que brome, chlore ou fluor ; un groupe acétylamido ; un radical alcoxy ; un radical acyloxy ; un radical aryloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ; un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyno ; un radical N,N-diéthyl thiocarbonylthio ; un radical dodécyloxythiocarbonylthio ; un radical benzènesulfonamido ; un radical N-éthyltoluène sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-penta-fluorobenzamido ; un radical p-cyanophényluréido, un radical N,N-diéthylsulfamoylamino ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïneyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïneyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un alkylamido ; un arylamido ; un radical NR^{III}R^{IV} avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C₁-C₄, un hydroxyalkyle ; un carboxyle ; ou un radical alcoxycarboxylique.

. R₁ et R₃ représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₅ linéaire ou ramifié ; un radical mono- ou poly-hydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₂-C₄ ; un radical phényle ; un radical phényle substitué par un atome d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro, trifluorométhyle, amino ou alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène ou par un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, méthylènedioxy ou amino ; ou un radical

10



dans lequel m et n sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, X représente un atome d'oxygène ou bien le groupement NH, Y représente un atome d'hydrogène ou bien un radical méthyle, et Z représente un radical méthyle, un groupement OR ou NRR' dans lesquels R et R', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle ; un radical amino ; un alkylamino en C₁-C₄ ; un radical carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxcarbonyle ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène ; un radical acyle ; un groupe sulfonyle ; un groupe phosphonyle ;

étant entendu que lorsque R₂ et R₃ représentent simultanément un atome d'hydrogène, alors R₁ est différent d'un atome d'hydrogène, d'un radical alkyle en C₁-C₅ ou d'un radical phényle ;

- au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux R₃ et R₁ de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

hydrogène ; alkyle en C₁-C₄ ; mono- ou poly-hydroxyalkyle en C₂-C₄ ; aminoalkyle en C₂-C₄ ; phényle ; dialkylaminoalkyle ; phényle substitué par un chlore, un méthoxy, un nitro ; trifluorométhyle, amino, méthylamino ou un méthyle ; benzyle ; benzyle substitué par un chlore, méthoxy, méthyle ;
5 alcoxycarbonyle ; aryloxcarbonyle ; pyridyle ; furyle ; thiényle ; pyrrolyle ; thiazolyle ; acyle.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les radicaux R₁ et R₄ sont choisis dans le groupe constitué par :
10 hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; 2-hydroxyéthyle ; 2-aminoéthyle ; phényle ; 2-, 3- ou 4-chlorophényle ; 3- ou 4-méthoxyphényle ; 3- ou 4-toluyle ; benzyle ; méthoxycarbonyle ; éthoxycarbonyle ; pyridyle ; pyrazolyle ; pyrrolyle.

4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée par le fait que les radicaux R₁ et R₃ sont choisis dans le groupe constitué par :
15 hydrogène ; méthyle ; éthyle ; isopropyle ; phényle ; 4-chlorophényle ; 4-toluyle ; benzyle ; pyridyle ; pyrazolyle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée
20 par le fait que les radicaux R₂ de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C₁-C₄ ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C₁-C₄, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en C₁-C₄ ;
25 phénylthio ; phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C₁-C₄, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en C₁-C₄ ; phénylamido ; un radical NR^{III}R^{IV} avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C₁-C₄, un hydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un carboxyle ; un radical alcoxycarboxylique en C₁-C₄.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; chlore ou brome ; méthoxy ou éthoxy ; phénoxy ;
4-méthylphénoxy ; acyloxy ; benzyloxy ; méthylthio ou éthylthio ; phénylthio ;
5 4-méthylphénylthio ; 2-tertio-butylphénylthio ; acétamido ; phénylacétamido ;
diméthylamino ; diéthylamino ; éthyl-méthylamino ;
(β -hydroxyéthyl)méthylamino.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les
10 radicaux R_2 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :
hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ;
diméthylamino.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée
15 par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi ceux pour
lesquels :
- R_1 désigne hydrogène, méthyle, éthyle ou phényle ;
 - R_2 désigne chlore ou éthoxy ;
 - 20 - R_3 désigne méthyle, éthyle ou phényle.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les
composés de formule (I) sont choisis parmi :
- la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,
 - 25 - la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
 - la 1,2-diméthyl pyrazolin-3,5-dione,
 - la 4-chloro-1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
 - et leurs sels d'addition avec un acide.
- 30 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de

formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les benzènesulfonates, les lactates, les tosylates et les acétates.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
5 caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les
10 composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les
15 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
20 caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les
bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total
de la composition tinctoriale.

25

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs
additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs
colorants directs.

30

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcools inférieurs en C_1 - C_4 , le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
20. Utilisation des composés de formule (I) ou de leurs sels d'addition avec un acide tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en association avec au moins une base d'oxydation.
21. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendication 1 à 19, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
- 5 23. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No
PCT/FR 97/00509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 564 999 A (THERACHEMIE) 25 April 1969 see claim 1 ---	1,13
X	US 3 820 948 A (P. BERTH) 28 June 1974 see claims 1,2 ---	1,13,21
X	DE 21 60 317 A (THERACHEMIE) 7 June 1973 see claim 1; table 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 1997

Date of mailing of the international search report

04.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1564999 A	25-04-69	BE 714405 A CH 502102 A DE 1617893 A GB 1213697 A NL 6804544 A,B SE 370623 B	29-10-68 31-01-71 03-06-71 25-11-70 30-10-68 28-10-74
US 3820948 A	28-06-74	NONE	
DE 2160317 A	07-06-73	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 97/00509

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 564 999 A (THERACHEMIE) 25 Avril 1969 voir revendication 1	1,13
X	US 3 820 948 A (P. BERTH) 28 Juin 1974 voir revendications 1,2	1,13,21
X	DE 21 60 317 A (THERACHEMIE) 7 Juin 1973 voir revendication 1; tableau 1	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 Juillet 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No
PCT/FR 97/00509

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1564999 A	25-04-69	BE 714405 A	29-10-68
		CH 502102 A	31-01-71
		DE 1617893 A	03-06-71
		GB 1213697 A	25-11-70
		NL 6804544 A,B	30-10-68
		SE 370623 B	28-10-74
US 3820948 A	28-06-74	AUCUN	
DE 2160317 A	07-06-73	AUCUN	